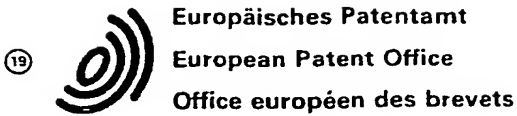


Rec'd PCT/PTO 30 SEP 2004

10/507362

9



(11) Veröffentlichungsnummer:

0 082 433

A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82111429.5

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: B 01 D 13/04

(22) Anmeldetag: 09.12.82

(30) Priorität: 17.12.81 DE 3149976

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.06.83 Patentblatt 83/26

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

(72) Erfinder: Walch, Axel, Dr.  
Hans-Sachs-Strasse 5  
D-6000 Frankfurt(DE)

(72) Erfinder: Wildhardt, Jürgen  
Am Birnbusch 14  
D-6274 Hünstetten(DE)

(72) Erfinder: Beisel, Dieter  
Am Hohen Stein 14  
D-6200 Wiesbaden(DE)

(54) Makroporöse asymmetrische hydrophile Membran aus synthetischem Polymerisat.

(57) Die Erfindung betrifft asymmetrische makroporöse Membranen auf Basis von synthetischem Polymerisat, die aus einem Polymerisatgemenge aufgebaut sind, das im Bereich von 5 bis 70 Gew.% aus Polyvinylpyrrolidon mit Molekulargewicht  $\geq 100.000$  Dalton und zu 95 bis 30 Gew.% aus Polymerem, ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Polysulfon, Polyethersulfon, aromatischem bzw. araliphatischem Polyamid, besteht, wobei die gewichtsprozentualen Angaben sich jeweils auf das Gesamtgewicht des angegebenen Polymerisatgemenges beziehen und die Membran eine Wasseraufnahmefähigkeit von wenigstens 11 Gew.% Wasser, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, bei 100 % relativer Feuchte und 25°C besitzt, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

EP 0 082 433 A2

0082433

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

81/K 082

- 1 -

WLJ-DC.Ho.-gv  
8. Dezember 1982

MAKROPORÖSE ASYMMETRISCHE HYDROPHILE MEMBRAN AUS SYNTHETISCHEM POLYMERISAT

- 5 Die Erfindung betrifft makroporöse asymmetrische hydrophile Membranen aus synthetischem Polymerisat sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

10 Seit der Einführung asymmetrischer Membranen aus Celluloseacetat durch Loeb und Sourirajan, (S. Sourirajan, Reverse Osmosis, Logos Press, London 1970) und aus hydrophoben Polymerisaten (US-PS 3,615,024) sind zahlreiche Membranen, insbesondere für Separationen von in Wasser gelösten nieder- und makromolekularen Bestandteilen entwickelt und vorgeschlagen worden, deren Struktur und  
15 Eignung in der Literatur angegeben (Desalination, 35 (1980), 5-20) und die auch in industrieller Praxis oder für medizinische Zwecke mit Erfolg erprobt wurden.

- 20 Viele von den beschriebenen Membranen haben zur Lösung spezifischer Aufgaben besonders vorteilhafte Eigenschaften. Eine für unterschiedliche Einsatzgebiete gleichermaßen gut verwendbare Membran steht jedoch nicht zur Verfügung. Infolge ihres chemischen Aufbaus und ihrer  
25 baulichen Struktur können die beschriebenen Membranen jeweils nur für spezielle Separationsprobleme optimal geeignet sein. Hieraus resultiert die grundlegende Forderung, stets neue Membranen für neue Aufgabenstellungen zu entwickeln.

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
K A L L E   N i e d e r l a s s u n g   d e r   H o e c h s t   A G

- 2 -

So bedingt beispielsweise die an Membranoberflächen stets auftretende Konzentrationspolarisation, die in vielen Fällen zum sogenannten "Membranfouling" und zur Ausbildung einer Sekundärmembran führt, daß neben der

5 Membranstruktur, bspw. ihrem asymmetrischen Aufbau oder der Membrangeometrie, die im kapillaren oder mikroporösen Aufbau ihren Ausdruck findet, oft die qualitative und quantitative chemische Zusammensetzung des die Membran bildenden Polymerisats einen starken Einfluß auf die

10 Eigenschaften derselben ausübt.

Relativ hydrophile Ultrafiltrationsmembranen aus Celluloseacetat eignen sich bspw. gut zur Abtrennung bestimmter Proteine aus wäßriger Lösung, da sie für diese im Kontakt

15 mit wäßrigen Lösungen nur geringe adsorptive Eigenschaften aufweisen.

Gegen aggressive chemische Agenzien, insbesondere solche, die befähigt sind, Hydrolyse des die Membran bildenden

20 Polymerisats zu bewirken, sind diese Membranen jedoch nicht hinreichend beständig, auch bei Einwirkung von Temperaturen oberhalb von 40 °C ändern sich die Eigenschaften dieser Membranen in unerwünschter Weise. Beide genannten Membraneigenschaften beschränken den Einsatz

25 derartiger Membranen erheblich.

Asymmetrische hydrophobe Membranen, bspw. solche auf Basis von Polysulfon, Polyvinylidenfluorid oder anderen hydrophoben Polymerisaten haben zwar eine befriedigende

30 Beständigkeit gegen Hydrolyse sowie höhere Temperaturen

0082433

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

und Oxidationsmittel. Im Kontakt mit zur Belagbildung neigenden gelösten Makromolekülen, Dispersionen etc., bspw. Ölemulsionen, kataphoretische Lacke, Proteine verlieren diese Membranen jedoch häufig rasch ihre  
5 Leistung u. a. infolge Ausfällung und Adsorption von Lösungsbestandteilen auf und in der Membran.

Um diese Nachteile zu vermeiden, wurde bereits vorgeschlagen, hydrophilierte Membranen aus hydrophoben  
10 beständigen Polymerisaten zu entwickeln. Bspw. konnte durch Zusatz von Aerosilen zu Polysulfonen deren Benetzbarkeit in wäßrigen Lösungen verbessert werden. Auch wurde vorgeschlagen, Membranen aus Abmischungen von Polyvinylidenfluorid und Polyvinylacetat herzustellen; um  
15 Membranen aus diesem Polymerisatgemisch hydrophile Eigenschaften zu verleihen, ist es jedoch erforderlich, sie einer Hydrolyse zu unterwerfen, um in ihr enthaltene Acetatgruppen in OH-Gruppen umzuwandeln. Der Versuch, hydrophile Membranen mit befriedigenden Eigenschaften  
20 dadurch herzustellen, daß man sie aus Abmischung aus einem hydrophoben Polymerisat und einem originär hydrophilen Polymerisat herstellt, bspw. aus Polyvinylidenfluorid und Polyvinylpyrrolidon, führte nicht zu dem gewünschten Erfolg, weil sich hieraus nur Membranen mit  
25 maximal 15 bis 20 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon herstellen lassen, die aber nicht die Eigenschaften erfindungsgemäßer Erzeugnisse aufweisen.

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE   Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

Es ist auch vorgeschlagen worden, hydrophile Membranen dadurch herzustellen, daß man von einer Lösung von hydrophobem Polymerisat ausgeht, die bis zu 150 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, Polyethylenglycol enthält (Polymer-Bulletin 4, 617-622, 1981). Derartige Membranen haben jedoch keine ausreichend hydrophilen Eigenschaften, da die in ihnen enthaltene hydrophile Komponente beim Koagulationsvorgang durch die wäßrige Fällflüssigkeit aus der koagulierten Membran eluiert wird.

In der DE-OS 26 51 818 ist eine Membran beschrieben, die aus einer Mischung von Polysulfon mit sulfoniertem Polysulfon besteht. Die bekannte Membran kann bis zu 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des die Membran bildenden Polymerisatgemischs, der hydrophilen Polymerisatkomponente enthalten.

Die bekannte Membran hat jedoch als Ionentauschermembran den grundsätzlichen Nachteil, daß sie positive Gegenionen adsorbiert und gleichsinnige Co-ionen abstößt.

Es ist auch vorgeschlagen worden (DE-AS 28 29 630), aus hydrophobem Polymerisat eine Membran mit hydrophilen Eigenschaften dadurch herzustellen, daß man von einer Polysulfonlösung ausgeht, die niedermolekulare Salze enthält und aus dieser Lösung in an sich bekannter Weise nach dem Phaseninversionsverfahren Membranen herstellt. Die Wassersorption der bekannten Membranen ist aber unbefriedigend, weil die Salze bei der Herstellung der

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE   Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

Membranen bzw. bei der Verwendung aus ihr entfernt werden, so daß der hydrophobe Charakter des die Membran bildenden Polymerisats deren Eigenschaften im wesentlichen bestimmt.

- 5        Eine Porenmembran, die aus einem Gemenge aus Polyvinylpyrrolidon und aromatischem Polysulfon besteht, ist in J. Appl. Pol. Sci., 21, 1883-1900 (1977) beschrieben. Diese Literatur gibt jedoch keine Lehre zur Herstellung
- 10        bspw. foulingresistenter, reaktiver, biokompatibler oder für die Hämodiafiltration geeigneter Membranen. Die Autoren verwenden zwar Abmischungen mit Polyvinylpyrrolidon, allerdings mit der Aufgabenstellung, auf diese Weise hohe Viskositäten und gute faserbildende Eigenschaften zu er-
- 15        zielen. Sie setzen daher nur Polyvinylpyrrolidon bis zu maximalem Molekulargewicht von 40.000, vorzugsweise aber 10.000, ein, mit dem ausdrücklichen Ziel, dieses Additiv bereits während der Membranbildung im wäßrigen Fällbad zu eluieren, damit kein Polyvinylpyrrolidon in der Mem-
- 20        bran verbleibt (J. Appl. Pol. Sci. 20, 2377-2394 (1976)). Eine Membran mit spezifischen Eigenschaften gemäß der Erfindung kann somit nicht entstehen.

- Zusätzlich zu der durch den Stand der Technik noch immer
- 25        nicht befriedigend gelösten Aufgabe, hydrophile Membranen mit hoher Wassersorption bereitzustellen, die nur in geringem Umfang die Nachteile besitzen, die man unter dem Begriff "Membranfouling" zusammenfaßt, kommt die durch bekannte Membranen noch nicht gelöste Aufgabe, asymmetrisch
- 30        makroporös strukturierte und hinreichend hydrophile Mem-

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE   Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

branen auszubilden, die hohe Permeabilität bei befriedi-  
gender Druckstabilität und sicherer Handhabbarkeit  
gewährleisten. Zu den gewünschten Anforderungen der  
genannten Membrangattung gehören auch verbesserte Bestän-  
5 digkeit gegen verdünnte organische Lösungsmittel,  
breiteres Spektrum der Molekulargewichtsausschlußgrenze  
(insbesondere im Übergangsbereich der Ultrafiltration zur  
Mikrofiltration oder zur Hyperfiltration) und der Einsatz  
auf medizinischem Anwendungsgebiet, bspw. für Plasmapherese  
10 oder Hämodiafiltration. Bei der medizinischen Anwendung  
muß die Membran wesentlich höhere diffusive Permeabili-  
täten für toxische Metabolite, deren Molekülgröße unter  
der jeweiligen Molekulargewichtsausschlußgrenze der  
Membran liegt, haben, sowie gute Biokompatibilität im  
15 Kontakt mit Blut besitzen.

Es stehen zwar hydrophile Membranen mit hoher diffusiver  
Permeabilität zur Verfügung, bspw. gelartige Membranen  
20 aus Celluloseregenerat oder aus Polycarbonat-Blockpolyme-  
risat, die hinreichend hohe Wasseraufnahmefähigkeit be-  
sitzen, die bekannten hydrophilen Membranen der genannten  
Art haben jedoch keine makroporöse, asymmetrische Struk-  
tur, die Voraussetzung dafür ist, daß zusätzlich z. B.  
25 auch hohe mechanische Permeabilität und Druckstabilität  
erzielt werden. Außerdem weisen diese hydrophilen Membran-  
en wiederum nicht die Vorzüge (z. B. der chemischen Be-  
ständigkeit) hydrophober Membranen auf.

30 Hydrophobe Polymere sind zwar befähigt, makroporös asym-  
metrische Strukturen zu bilden, deren meist unzureichende

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE   Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

Benetzbarkeit und Blutverträglichkeit, aber auch niedrige diffusive Permeabilitäten stehen jedoch bspw. dem Einsatz von Membranen aus diesem Material in der Medizin entgegen.

- 5   Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, makroporöse asymmetrische Membranen auf Basis von synthetischem Polymerisat bereitzustellen, die ausgeprägte hydrophile Eigenschaften besitzen, d.h. befähigt sind, erhebliche Mengen Wasser, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, aufzunehmen,  
10   die gegen verseifende sowie gegen oxidative Agenzien sowie gegenüber thermischer Einwirkung beständig sind, die verdünnten organischen Lösungsmitteln besser widerstehen als Membranen aus hydrophobem Polymerisat, die eine Molekulargewichtsausschlußgrenze von größer als 100.000 Dalton,  
15   aber auch kleiner als 10.000 Dalton ermöglichen, die eine gegenüber Membranen aus hydrophobem Polymerisat verbesserte diffusive Permeabilität besitzen, gute Benetzbarkeit, Bioverträglichkeit und geringes "Membranfouling" aufweisen, die funktionelle Gruppen, z. B. zur Bindung  
20   bzw. Erzeugung permselektiver oder reaktiver Schichten besitzen und dennoch nach dem Phaseninversionsverfahren als druckstabile Membranen mit hoher Permeabilität hergestellt werden können.
- 25   Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird gelöst durch eine Membran der in Anspruch 1 angegebenen Ausbildung. Vorteilhafte Weiterbildungen der Membran nach Anspruch 1 sind in den auf diesen zurückbezogenen Unteransprüchen konkretisiert.



H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
K A L L E   N i e d e r l a s s u n g   d e r   H o e c h s t   A G

- 8 -

Die gegenständliche Erfindung wird durch eine makroporöse asymmetrische Membran mit ausgeprägt hydrophilen Eigenschaften verwirklicht, die aus einem statistischen Gemenge synthetischer Polymerisate besteht, das zu 5 bis 70 Gew.% aus Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht  $\geq 100.000$  Dalton und zu 95 bis 30 Gew.% aus einem Polykondensat, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend Polysulfon, Polyethersulfone sowie aromatische bzw. araliphatische Polyamide, aufgebaut ist, wobei die gewichtsprozentualen Angaben sich jeweils auf das Gesamtgewicht des Polymerisatgemenges beziehen.

Unter Membranen mit ausgeprägt hydrophilen Eigenschaften sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung definitionsgemäß solche verstanden werden, die bei 100 % relativer Feuchte befähigt sind, wenigstens 11 Gew.%, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, Wasser aufzunehmen. Die Wasseraufnahmefähigkeit erfindungsgenäßer Membranen kann beispielsweise 15 bis 30 Gew.% betragen.

Membranen mit anisotropem Porenaufbau bestehen aus einer aktiven, den angestrebten Trennvorgang bewirkenden Außenschicht, die bspw. eine Dicke im Bereich von 0,2 bis 3  $\mu\text{m}$  besitzt und die Poren eines Durchmessers im Bereich von 0,001 bis 0,05  $\mu\text{m}$  umfaßt, bei der die Trennschicht in eine Stützschrift mit offenporigem Gefüge übergeht, deren Porengröße im Bereich von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$  liegt.

Asymmetrische Membranen besitzen daher einen Dichtegradienten in Richtung von einer Membranaußenseite zur anderen oder sind derart ausgebildet, daß ihre Dichte je-

0082433

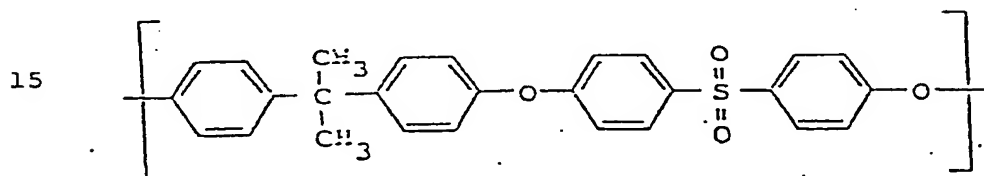
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

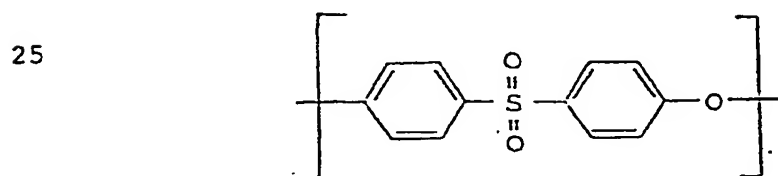
weils von einer Membranaußenseite zur Membranmitte hin  
abnimmt.

Eine wie angegeben porös strukturiert ausgebildete  
5 Membran wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als  
makroporöse Membran asymmetrischer Struktur bezeichnet.

Die Bezeichnungen Polysulfon sowie Polyethersulfon werden  
für Polymerisate verwendet, deren Molekularstruktur  
10 dadurch charakterisiert ist, daß sie aus sich wiederho-  
lenden Struktureinheiten folgender allgemeinen Formel (I)  
aufgebaut sind:



20 oder durch Molekülketten aus sich in diesen wiederholen-  
den Struktureinheiten der Formel:



30

Derartige Polysulfone bzw. Polyäthersulfone sind per se bekannt und nicht Gegenstand vorliegender Erfindung.

25

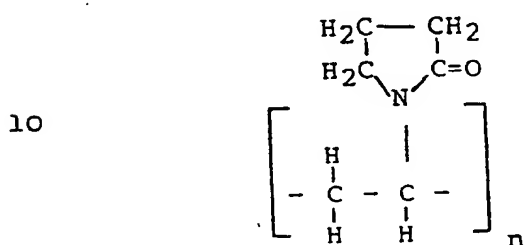
$$\left[ \text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}(\text{CH}_3)-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{C}}(\text{H})-\underset{\text{H}}{\text{C}}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_2 - \underset{\text{H}}{\text{N}} \right]_n$$

Die Polyamide per se sind nicht Gegenstand vorliegender  
30 Erfindung.

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

Das in der Membran vorhandene Polyvinylpyrrolidon ist durch ein Molekulargewicht von 100.000 Dalton oder ein solches von größer als 100.000 Dalton charakterisiert; die Molekülketten des Polyvinylpyrrolidons bestehen aus  
5 sich in diesen wiederholenden Struktureinheiten der Formel:



15 in der  $n > 900$  ist.

Die  $\text{>N-CO-CH}_2$ -Gruppen des Polyvinylpyrrolidons oder die  $\text{-NH-CO-}$ Gruppen der Polyamide werden als latent reaktionsfähige Gruppen bezeichnet, da sie unter bestimmten ther-  
20 mischen und/oder chemischen Bedingungen zur chemischen Reaktion bereit und befähigt sind.

Die Polymeren, welche die Membran aufbauen, können durch chemische Bindung verknüpft in dieser vorliegen; ihre  
25 Verknüpfung geht dabei entweder darauf zurück, daß chemisch reaktive Gruppen benachbarter hochmolekularer Verbindungen bezeichneter Art miteinander in chemische Reaktion getreten sind oder daß chemisch reaktive Gruppen  
jeweils benachbarter hochmolekularer chemischer Verbindungen  
30 jeweils in chemische Reaktion mit reaktiven Gruppen

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE   Niederlassung der Hoechst AG

- 12 -

- pen solcher chemischer niedermolekularer Verbindungen getreten sind, die als chemische Vernetzungsmittel bezeichnet werden, weil sie befähigt sind, chemische Verknüpfung bezeichneter hochmolekularer Verbindungen zu bewirken. Zur Vernetzung bezeichneter hochmolekularer chemischer Verbindungen befähigte niedermolekulare chemische Verbindungen sind z.B. Isocyanate, Aldehyde oder Epoxide.
- 10 Das Vorhandensein von Polymerisatmolekülen in der Membran, die miteinander durch chemische Bindung verknüpft sind, führt dazu, daß derartig aufgebaute Membranen eine größere Dichte besitzen als solche, in denen die Polymerisatmoleküle verknüpfungsfrei vorliegen; infolge der Molekülverknüpfung besitzen die besonderen Membranen herabgesetzte
- 15 Trenngrenzen und infolge der Verknüpfung einen hohen Anteil durch chemische Bindung fixierter Polyvinylpyrrolidonmoleküle.
- 20 Die reaktiven Gruppen der Polymeren können aber auch zur chemischen Bindung anderer Moleküle dienen. Beispielsweise können Enzyme oder Antikoagulantien an der Membran fixiert werden; auch können weitere permselektive Schichten auf diese Weise an bzw. in der Membranoberfläche gebunden
- 25 oder erzeugt werden.

Die erfindungsgemäße Membran ist durch folgende Eigenschaften bzw. Kennwerte charakterisiert:

- 30 - Hohe pH- und oxidative Beständigkeit sowie Thermostabilität, vergleichbar dem hydrophoben Polymeranteil.

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE   Niederlassung der Hoechst AG

- 13 -

- Gegenüber dem "reinen" hydrophoben Membranpolymer verbesserte Beständigkeit gegen verdünnte organische Lösungsmittel (z.B. Alkohole, Ketone).
- 5 - Erweiterte Molekulargewichtsausschlußgrenzen (Trenngrenzen) von größer als 100.000 Dalton (sowie kleiner als 10.000 Dalton).
- 10 - Verringertes "Membranfouling", sowie bessere Verträglichkeit und Benetzbarkeit mit wäßrigen Medien, z.B. gegenüber Proteinen oder dispergierten Lösungsbestandteilen (d.h. z. B. längere Membranstandzeit oder Biokompatibilität bei hoher Permselektivität).
- 15 - Fünf- bis zehnfach höhere diffusive Permeabilität im Vergleich zur hydrophoben Membran für niedermolekulare Lösungsbestandteile (z.B. Harnstoff).
- 20 - Hydrophile Funktionalisierung des hydrophoben Membranpolymers bspw. zur Bindung oder Erzeugung permselektiver oder reaktiver Schichten.
- Höhere mechanische Permeabilität und Druckstabilität gegenüber "rein" hydrophilen Membranen.
- 25 - Eine erfindungsgemäße Membran ist bspw. wie folgt herstellbar:

In einem polaren, mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, in welchem die vorgenannten Polymerisate

30

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE   Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

- löslich sind, wird hochmolekulares Polyvinylpyrrolidon mit Molekulargewicht von 100.000 Dalton oder größer als 100.000 Dalton und bspw. Polysulfon jeweils in einer solchen Menge gelöst, daß die dadurch gebildete Polymerisatlösung Polyvinylpyrrolidon in einer Menge von 1 bis 20 Gew.%, und Polysulfon in einer Menge von 5 bis 50 Gew.%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerisatlösung, enthält. Als organische Lösungsmittel sind z. B. N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder Dimethylacetamid verwendbar. Gegebenenfalls wird der Lösung ein anorganisches Salz, bspw. Lithiumchlorid, in einer Menge von 1 bis 8 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, zugesetzt. Der angegebene Salzzusatz hat keinen Einfluß auf die erfindungsgemäß angestrebten Eigenschaften der aus bezeichneter Lösung herstellbaren Membranen. Der Zusatz von anorganischen Salzen zu Lösungen, aus denen nach dem Phaseninversionsverfahren Membranen herstellbar sind, ist in der Literatur beschrieben und per se nicht Gegenstand vorliegender Erfindung.

- Aus der wie angegeben qualitativ und quantitativ aufgebauten Polymerisatlösung wird in bekannter Weise nach dem Phaseninversionsverfahren eine asymmetrische makroporöse Membran hergestellt. Zu diesem Zweck wird die Polymerisatlösung auf eine plane Unterlage als flüssige Schicht ausgebreitet. Die plane Unterlage kann bspw. aus einer Glasplatte bestehen.

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE   Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -

Danach läßt man auf die flüssige Schicht Fällflüssigkeit einwirken, die mit dem Lösungsmittel der Lösung mischbar ist, in der die in der Polymerisatlösung gelösten Polymerisate aber als Membran ausgefällt werden, wobei sich  
5 auch das ursprünglich im Fällmittel lösliche Polyvinylpyrrolidon überraschenderweise "verfestigt". Als Fällflüssigkeit wird bspw. Wasser verwendet. Durch die Einwirkung der Fällflüssigkeit auf die flüssige Schicht aus Polymerenlösung werden die in dieser gelösten Polymerisate  
10 unter Ausbildung einer makroporösen Folie mit asymmetrischer Porenstruktur ausgefällt, die bezeichnete Polymerisate in statistischer Verteilung enthält.

Bei der Verfahrensdurchführung läßt man die Fällflüssigkeit  
15 vorteilhaft so lange auf die durch diese ausgefällte Membran einwirken, bis aus dieser praktisch das gesamte Lösungsmittel durch Fällflüssigkeit ersetzt ist. Danach wird die gebildete Membran von Fällflüssigkeit befreit, bspw. dadurch, daß man die Membran direkt in einem Luftstrom trocknet oder aber zunächst mit einem Weichmacher  
20 wie Glycerin behandelt und danach trocknet.

Zur Herstellung bezeichneter Membranen, die auf einer Trägerschicht angeordnet sind, welche für strömungsfähige  
25 Medien durchlässig ist, geht man wie vorstehend angegeben vor, verwendet jedoch als Unterlage zur Ausbildung der Membranschicht als Träger für diese ein Vlies oder Papier und beläßt nach Ausbildung der Membranschicht diese auf der Unterlage. Die Membran kann aber auch zunächst trägerfrei hergestellt und erst danach auf einen durchlässigen  
30 Träger aufgebracht werden.



0082433

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE   Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

- In bekannter Weise sind aus der Polymerisatlösung auch Hohlfäden bzw. Kapillaren herstellbar, indem man die Polymerisatlösung nach dem Stande der Technik durch eine entsprechend ausgebildete formgebende Ringspalt- bzw.
- 5   Hohladelndüse in Fällflüssigkeit einspinnt.

- Wird die Membran danach mit Glycerin getränkt, so kann sie vorzugsweise im Bereich von 5 bis 60 % Glycerin, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, enthalten; die derart imprägnierte
- 10   Membran wird getrocknet, bspw. bei einer Temperatur von 50°C. In Abwandlung der angegebenen Herstellungsweise kann nach folgendem Verfahren eine besondere Membran hergestellt werden: Man geht von einer wie vorstehend angegebenen Polymerisatlösung aus, die sich von der
- 15   erstgenannten jedoch dadurch unterscheidet, daß sie eine zur Vernetzung befähigte chemische Verbindung enthält, deren reaktive Gruppen befähigt sind, in chemische Reaktion mit den bezeichneten reaktiven Gruppen von Polymerisatmolekülen zu treten, die in der Lösung enthalten sind.
- 20   Die Polymerisatlösung kann bspw. zur Vernetzung befähigte chemische Verbindungen, in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der gelösten Polymerisate, enthalten. Als zur Vernetzung befähigte chemische Verbindungen sind u.a. geeignet:
- 25   Aldehyde, wie bspw. Glutardialdehyd oder Formaldehyd oder Isocyanate, bspw. Toluylendiisocyanat.

- Es ist auch eine Verfahrensvariante möglich, bei der man chemische Verknüpfung von Polymerisatmolekülen dadurch
- 30   bewirkt, daß man, ohne dazu zur Vernetzung befähigte che-

BAD ORIGINAL

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
K A L L E   N i e d e r l a s s u n g   d e r   H o e c h s t   A G

- 17 -

5        mische Verbindungen einzusetzen, in der Weise vorgeht,  
daß die Reaktivität des Polyvinylpyrrolidons genutzt  
wird. Bspw. kann die Membran einer Nachbehandlung mit  
Radikalbildnern oder in alkalischem Medium ( $\text{pH} \geq 12$ ) bei  
erhöhter Temperatur unterzogen werden, um eine intermole-  
kulare oder intramolekulare Vernetzung benachbarter Ket-  
tensegmente hochmolekularen Polyvinylpyrrolidons  
herbeizuführen.

10       Es ist auch eine Herstellungsweise der Membran möglich,  
bei der man zunächst die Membran in angegebener Weise  
herstellt und chemische Verknüpfung von in dieser enthal-  
tenen Polymerisatmolekülen dadurch herbeiführt, daß man  
zur Vernetzung befähigte chemische Verbindungen der ge-  
nannten Art hinreichend lange auf die Membran einwirken  
15       läßt oder aber nachträglich die vorstehend beschriebene  
"Selbstvernetzung" des Polyvinylpyrrolidons vollzieht.  
Entsprechende Umsetzungen sind durchführbar, um an die  
Membran permselektive Schichten zu binden oder direkt auf  
20       oder in der Membran zu erzeugen. So können bspw. "ultra-  
dünne" Schichten ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) aus Polymeren mit funktionel-  
len Gruppen (z. B. Silikone, Celluloseether, Fluorcopoly-  
mere) auf Wasser gespreitet werden, von dort auf die Mem-  
branoberfläche aufgebracht und z. B. durch Reaktion mit  
25       einem Diisocyanat kovalent fixiert werden, um somit höhe-  
re Permselektivitäten zu erzielen. Analog eignet sich die  
erfindungsgemäße Membran auch als Träger reaktiver Mole-  
küle, bspw. um Enzyme oder Antikoagulantien wie Heparin  
nach dem Stande der Technik zu fixieren.

30

BAD ORIGINAL

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 -

BEISPIELE

Beispiel 1

- 5 12 Gew. % Polysulfon (bspw. ein von der Firma Union Carbide unter der Bezeichnung "Typ Udel 3.500" in den Handel gebrachtes Produkt aus Bisphenol A und Dichlordiphenylsulfon) werden in einem Rührkessel gelöst (12 Stunden, Raumtemperatur), in einer Lösung von N-Methylpyrrolidon mit 6 Gew. %  
10 Polyvinylpyrrolidon (Molekulargewicht 350.000) und 4 Gew. % Lithiumchlorid. Die Polymerlösung (Viskosität 25.000 m Pa s) wird entgast und in einer Gießvorrichtung gemäß US-Patent 4,229,291 auf eine Polyethylen(spunbonded)-Trägerbahn ( $39 \text{ g/m}^2$ ) aufgetragen und in Wasser bei  $20^\circ \text{C}$  koaguliert.  
15 Die Membran wird mit einer Lösung von 40 Gew. % Glycerin getränkt und bei  $50^\circ \text{C}$  getrocknet. Die trockene trägerverstärkte Membran besitzt eine Stärke von  $180 \mu\text{m}$  und weist bei einer Temperatur von  $25^\circ \text{C}$  eine Wasseraufnahme von 29 Gew. % auf.

20

Beispiel 2

- 10 Gew. % Polysulfon werden gemäß Beispiel 1 in einer Lösung von N-Methylpyrrolidon mit 8 Gew. % Polyvinylpyrrolidon und 4 Gew. % Lithiumchlorid gelöst (Viskosität 45.000 m Pa s) und  
25 analog zu einer Membran koaguliert. Die trockene, trägerverstärkte Membran besitzt eine Stärke von  $160 \mu\text{m}$  und weist bei einer Temperatur von  $25^\circ \text{C}$  eine Wasseraufnahme von 47 Gew. % auf.

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 -

Beispiel 3

12 Gew. % Polysulfon 3.500 werden gemäß Beispiel 1 in einer Lösung von N-Methylpyrrolidon mit 6 Gew. % Polyvinylpyrrolidon ohne Zusatz von LiCl gelöst. Die Polymerlösung (Viskosität 6.000 m Pa s) wird entgast und in einer Gießvorrichtung gemäß US-Patent 4,229,291 auf eine Polyethylenfolie (100  $\mu$ m) aufgetragen und in Wasser bei 30 °C koaguliert. Die Membran wird mit einer Lösung von 40 Gew. % Glycerin getränkt, bei 60 °C getrocknet und von der Trägerfolie getrennt. Die so getrocknete, trägerfreie Membran besitzt eine Stärke von 80  $\mu$ m und weist bei 25 °C eine Wasseraufnahme von 24 Gew. % auf.

Beispiel 4

12 Gew. % Polyamid (gemäß S. 10) werden gemäß Beispiel 3 in einer Lösung von N-Methylpyrrolidon mit 6 Gew. % Polyvinylpyrrolidon gelöst und daraus eine trockene, trägerfreie Membran der Stärke 80  $\mu$ m hergestellt.

Beispiel 5

Eine Polymerlösung nach Beispiel 1 wird mittels Hohlspinnspinn- düse (Außendurchmesser 600  $\mu$ m, Innendurchmesser 300/100  $\mu$ m) direkt in Wasser bei 30 °C koaguliert, wobei zusätzlich Wasser in das Innere der Kapillare eingeführt wird, um eine asymmetrische Struktur mit innenliegender "Haut" zu erzeugen. Die Kapillare hat einen Durchmesser von 550  $\mu$ m bei einer Wandstärke von 85  $\mu$ m.

Beispiel 6

Die Membranen nach Beispiel 1 bis 4 werden wie folgt charakterisiert:

0082433

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

- a. Die Wasseraufnahme wird an trägerfreien Membranen gemessen nach Lagerung bei 100 % relativer Feuchte und 25 °C bis zur Gewichtskonstanz (zuvor Trocknung der gewässerten Membran für 24 h über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).
- 5
- b. Die mechanische Permeabilität (Ultrafiltration) und der Rückhalt gegenüber gelösten Makromolekülen werden bei Drucken von 0,1 bis 3,0 bar bei 20 °C in einer gerührten zylindrischen Zelle (500 U/min, 350 ml) bestimmt (Membranfläche 43 m<sup>2</sup>). Der Rückhalt ist definiert als  $R = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100 \%$  (C<sub>1</sub> = Konzentration der wäßrigen Lösung mit 1 Gew.-% Dextran 70.000 bzw. Polyacrylsäure 20.000 bzw. Rinderalbumin (250 mg/l), C<sub>2</sub> = Konzentration im Permeat). Die Konzentrations-
- 10
- 15 messung erfolgt in einem digitalen Dichtemeßgerät DMA 60 + 601 (Firma Heraeus-Paar).
- c. Die diffusive Permeabilität wird (gemäß O.B. Laugh und D.P. Stokesberry, National Bureau of Standards, Report No PB 179669, 1968) an trägerfreien Membranen bei
- 20
- 37 °C für wäßrige Lösungen von 1.500 ppm Harnstoff bzw. 1.000 ppm Vitamin B<sub>12</sub> gemessen. Die Bestimmung der Konzentrationsdifferenz erfolgt kontinuierlich in einem Differential Refraktometer "Lamidur" (Firma
- 25
- Winopal).

30

BAD ORIGINAL

0082433

MEMBRAN	MECHANISCHE PERMEABILITÄT ( $10^3 \text{ l/m}^2\text{d}$ )			RÜCKHALTFÄHIGKEIT (%)				DIFFUSIVE PERMEABILITÄT ( $10^3 \text{ cm/min}$ )	
	0,1 bar	1 bar	3 bar	Albumin		Dextran 70.000	PAS 20.000	Harnstoff	Vitamin B <sub>12</sub>
				0,1 bar	1 bar				
Beispiel 1	220	1.900	5.300	90	87	72	55	-	-
Beispiel 2 (trägerfrei 60 µm)	86 (120)	960 (850)	2.400 (2.700)	94 (30)	83 (10)	95 (35)	54 (-)	- (61)	- (15)
Beispiel 3	150	1.000	3.400	-	-	98	-	45	11
Beispiel 4	280	2.000	-	-	75	-	-	-	-
Beispiel 5	390	-	-	40	-	-	-	40	10

0082433

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

81/K 082

- 22 -

WLJ-DC.Ho.-gv  
8. Dezember 1982

ANSPRÜCHE

5

1. Asymmetrische makroporöse Membran auf Basis von  
synthetischem Polymerisat, dadurch gekennzeichnet, daß  
sie aus einem Polymerisatgemenge besteht, das im Bereich  
von 5 bis 70 Gew.% aus Polyvinylpyrrolidon mit Moleku-  
10 largewicht  $\geq 100.000$  Dalton und zu 95 bis 30 Gew.% aus  
Polymerem, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend  
Polysulfon, Polyethersulfon, aromatischem bzw. aralipha-  
tischem Polyamid, besteht, wobei die gewichtsprozentualen  
Angaben sich jeweils auf das Gesamtgewicht des angegebe-  
15 nen Polymerisatgemenges beziehen und die Membran eine  
Wasseraufnahmefähigkeit von wenigstens 11 Gew.% Wasser,  
bezogen auf ihr Gesamtgewicht, bei 100 % relativer  
Feuchte und 25°C besitzt.

20

2. Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
das sie bildende Polymerisatgemenge zu 5 bis 70 Gew.% aus  
Polyvinylpyrrolidon und zu 95 bis 30 Gew.% aus Polysulfon,  
jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerisat-  
gemenges, besteht.

25

3. Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
das sie bildende Polymerisatgemenge zu 5 bis 70 Gew.% aus  
Polyvinylpyrrolidon und zu 95 bis 30 Gew.% aus  
Polyethersulfon, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht  
30 des Polymerisatgemenges, besteht.

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 23 -

4. Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
das sie bildende Polymerisatgemenge zu 5 bis 70 Gew.% aus  
Polyvinylpyrrolidon und zu 95 bis 30 Gew.% aromatischem bzw.  
araliphatischem Polyamid, jeweils bezogen auf das Gesamt-  
5 gewicht des Polymerisatgemenges, besteht.

5. Membran nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß Moleküle der die Membran bildenden Polymerisate durch  
chemische Bindung miteinander verknüpft sind.

10

6. Membran nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet  
daß permselektive oder reaktive Schichten auf oder in ihr  
erzeugt bzw. gebunden sind.

15 7. Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch  
1 bis 4, bei dem man von einer Polymerisatlösung ausgeht,  
die ein Polymerisatgemenge gelöst enthält und aus der  
Polymerisatlösung durch Einwirkung von Fällflüssigkeit  
eine makroporöse asymmetrische Membran ausbildet, dadurch  
20 gekennzeichnet, daß man eine Polymerenlösung einsetzt,  
die als gelösten Anteil ein Polymerisatgemisch enthält,  
das zu 5 bis 70 Gew.% aus Polyvinylpyrrolidon mit Moleku-  
largewicht  $\geq 100.000$  Dalton und zu 95 bis 30 Gew.% aus  
Polymerem, ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Polysulfon,  
25 Polyethersulfon sowie aromatischem bzw. araliphatischem  
Polyamid, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des gelösten  
Polymerisatanteils, besteht.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß  
30 die Polymerisatlösung 5 bis 70 Gew.% Polyvinylpyrrolidon so-



H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 24 -

wie 95 bis 30 Gew.% Polysulfon, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des gelösten Polymerisatanteils, gelöst enthält.

5        9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisatlösung 5 bis 70 Gew.% Polyvinylpyrrolidon sowie 95 bis 30 Gew.% Polyethersulfon, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des gelösten Polymerisatanteils, gelöst enthält.

10       10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisatlösung 5 bis 70 Gew.% Polyvinylpyrrolidon sowie 95 bis 30 Gew.% aromatisches bzw. araliphatisches Polyamid, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des ge-  
15       lösten Polymerisatanteils, gelöst enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 7 bis 9, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Polymerisatlösung zur Vernetzung befähigte chemische Verbindungen in einer Menge im  
20       Bereich von 0,1 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des gelösten Polymerisatanteils, enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeich-  
net, daß die koagulierte Membran mit zur Vernetzung  
25       befähigten chemischen Verbindungen behandelt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeich-  
net, daß Polyvinylpyrrolidon vor oder nach der Koagulation der Membran durch chemisch-physikalische Katalyse ver-  
30       netzt wird.

0082433

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
K A L L E   N i e d e r l a s s u n g   d e r   H o e c h s t   A G

- 25 -

14. Verfahren nach Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß reaktive oder permselektive Schichten in oder auf der Membran erzeugt oder gebunden werden.

5

-----

10

15

20

25

30